

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/013056 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C03B 5/235(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002414

(22) Date de dépôt international : 30 juillet 2003 (30.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/09728 31 juillet 2002 (31.07.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

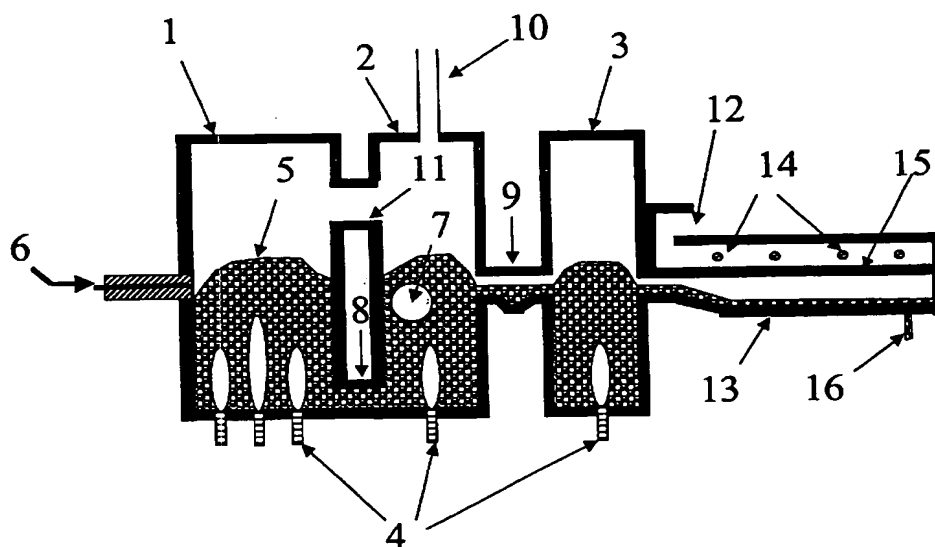
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : JACQUES,
Rémi [FR/FR]; 39, avenue de Flandre, F-60190 EstréesSaint-Denis (FR), JEANVOINE, Pierre [FR/FR]; 23, rue
de Chambourcy, F-78300 Poissy (FR), PALMIERI, Bla-
gio [FR/FR]; 5, Charles Faraux, Résidence le Puy du Roy,
Bâtiment B, F-60200 Compiègne (FR).(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39,
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: FURNACE WITH SERIES-ARRANGED BATHS FOR PRODUCING GLASS COMPOUNDS HAVING A LOW DE-
GREE OF UNMELTED MATERIAL

(54) Titre : PROCEDE ET FOUR A CUVES EN SERIE POUR LA FUSION DU VERRE



(57) Abstract: The invention relates to a furnace for continuously melting a compound containing silica. The inventive furnace comprises at least two series-arranged baths (1, 2, 3), each bath being provided with at least one burner submerged (4) into molten material. Said invention also relates to a method for producing silica-containing compounds with the aid of the furnace, the silica and the melt thereof being filled in the first bath. The invention makes it possible to carry out the high performance production of glass colouring frits, tiling and enamel frits at a low temperature and a fast transition time

[Suite sur la page suivante]



européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrége :** L'invention concerne un four pour la fusion en continu d'une composition comprenant de la silice, ledit four comprenant au moins deux cuves (1, 2, 3) en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé (4) dans les matières fondues. L'invention concerne également le procédé de fabrication de compositions comprenant de la silice à l'aide du four, la silice et du fondant de la silice étant enfournés dans la première cuve. L'invention permet la réalisation de frites de coloration de verre, de frites de carrelage et d'émail avec une forte productivité, de basses températures et permet de faibles temps de transition.

PROCEDE ET FOUR A CUVES EN SERIE POUR LA FUSION DU VERRE

5 L'invention concerne un four comprenant plusieurs cuves en série équipées chacune d'au moins un brûleur immergé, permettant de fondre efficacement, c'est-à-dire avec un faible taux d'infondus et pour une consommation réduite d'énergie, les compositions comprenant de la silice. L'invention concerne plus particulièrement la préparation de compositions de verre comme les frites de
10 verre, notamment les frites de coloration de verre, ou les frites entrant dans la composition des émaux, glaçures et engobe, comme l'émail généralement noir, pouvant contenir de l'oxyde de manganèse, disposé sur le pourtour des vitrage d'automobile. Rappelons qu'un émail est un verre à bas point de fusion et qui est destiné à être appliqué en couche sur un support, lequel peut être en céramique
15 (cas de la glaçure), en verre ou en métal. Ces compositions peuvent contenir ou ne pas contenir des agents colorants, opacifiants ou autres additifs utilisés soit pour colorer d'autres verres dans la masse, soit pour décorer en surface des supports céramiques, métalliques, vitreux ou d'autre nature. L'invention permet notamment non seulement la réalisation aisée des frites pour émaux décrites
20 dans les EP 1067100 et EP 0883579, mais également la réalisation directe desdits émaux.

Les frites de coloration de verre sont des compositions particulières que l'on ajoute à une autre composition de verre majoritaire de façon à incorporer un additif, comme un pigment, à ladite composition majoritaire. Habituellement, une
25 fritte de coloration de verre se présente sous la forme de morceaux de verre, généralement carrés, au volume allant par exemple de 0,5 à 3 cm³, lesdits morceaux étant ajoutés à une composition de verre en fusion circulant dans un canal d'alimentation d'une station de formage, par exemple de verre creux (flacons, bouteilles, etc). Ces frites solides sont jetées dans le verre majoritaire en
30 fusion, généralement entre 1250 et 1350 °C. La fritte fond alors et se mélange à la composition de verre majoritaire, le cas échéant sous l'action de moyens d'homogénéisations comme des agitateurs. La fritte de coloration représente généralement 1 à 5% de la masse du verre final. En effet, on n'ajoute pas directement un colorant (ou pigment), généralement un oxyde, à une composition

en fusion, car il aurait tendance à tomber directement au fond et se mélangerait très mal au reste du verre, et de plus il s'envolerait de façon importante sous l'effet des importants flux gazeux provenant des brûleurs. C'est pourquoi on a recours à des frites de coloration de verre, car cela améliore l'homogénéisation avec le verre majoritaire et cela supprime les envols sous l'effet des flux gazeux.

La fusion de la silice, notamment dans le cadre de la réalisation de frites de verre ou d'émail, nécessite un chauffage à haute température et pendant une longue durée afin de réduire le taux d'infondus de silice, ce qui implique l'emploi de matériaux onéreux et ce qui habituellement est réalisé avec de faibles productivités. Ainsi, on sait réaliser une fritte de verre par fusion en pot (ou en creuset), lequel est chauffé par des brûleurs. Pour ce faire, il est nécessaire de chauffer à plus de 1200°C pendant 16 heures pour réduire les infondus à un taux acceptable. De plus, une telle technique est du type discontinue (« batch »). Par ailleurs, lorsque l'on souhaite passer d'une composition à une autre dans le cadre de deux campagnes de fabrication différentes, le nettoyage du pot prend beaucoup de temps (long « temps de transition »). En effet, le nettoyage nécessite la réalisation d'une fabrication complète avec un verre neutre (également appelé « verre blanc ») dans lequel les résidus de la campagne précédente vont se diluer. Ce n'est qu'après cette fabrication intermédiaire d'un verre en fait destiné au rebut que la fabrication de la nouvelle composition peut commencer. Par ailleurs, cette technique se traduit par un envol important de matières, notamment de B_2O_3 et autres oxydes. En effet, ces matières ont tendance à être évacuées de la masse des matières vitrifiables sous l'effet d'une part de l'envol physique des poudres entraînées par les flux gazeux produits par les brûleurs, et d'autre part suite à des réactions chimiques, notamment entre oxydes et eau ou entre oxydes et fondant, lesdites réaction chimiques donnant lieu à la formation de gaz se condensant dans les parties froides du four comme les conduits d'évacuation des fumées. Ces deux phénomènes contribuent tous deux au phénomène dit des envols lesquels se traduisent par un bilan matière de fabrication plus défavorable (comparaison entre les quantités introduites et les quantités obtenues dans la composition finale).

L'invention résout les problèmes sus-mentionnés. Le procédé selon l'invention mène avec de fortes productivités, de faibles envols et de courts temps de séjour des matières vitrifiables, à des compositions de verre avec peu

d'infondus, voire exemptes d'infondus. De plus, les temps de transition permettant de passer d'une composition à une autre sont très courts. Notamment, l'invention permet généralement l'usage de plus faibles température et donc l'usage de matériaux moins onéreux. Grâce aux faibles temps de transition qu'il permet, le four selon l'invention peut également servir à la préparation d'émail prêt à l'emploi (pour le bâtiment ou les vitrages automobile ou autre) c'est-à-dire un émail obtenu directement à partir de ses matières premières et broyées ensuite et non plus comme dans le cas de l'art antérieur un émail obtenu par mélange d'une fritte broyée et du pigment.

La disposition selon l'invention de plusieurs réacteurs en série permet d'abaisser considérablement la température des réacteurs tout en conservant la qualité du produit fini exprimée en termes d'infondus, d'homogénéité et même de niveau général de bouillons (c'est-à-dire la quantité de bulles restant piégées dans le produit fini). Ceci est un avantage important lorsque les matières à fondre contiennent des éléments volatils comme l'oxyde de bore, l'oxyde de zinc, l'oxyde de sélénium ou autre, car alors, les émissions dans les fumées, étant en relation en général de type exponentielle avec la température, sont limitées. Le lavage des fumées s'en trouve d'autant facilité.

La plus faible température des réacteurs présente également l'avantage de ce que les infiltrations de verre dans les interstices des réfractaires du four sont moins importantes. En effet, la masse fondue infiltrée se solidifie plus vite dans le réfractaire du fait de la plus faible température et bouche l'interstice à un niveau plus proche de l'intérieur du four.

Un autre avantage de l'invention réside dans le fait que les verres et notamment les frites étant en général très agressifs pour les matériaux réfractaires, un niveau bas de température permet d'allonger la durée de vie du four. On peut ainsi utiliser une construction classique en verrerie : réfractaire en contact avec le verre fondu, un isolant étant placé derrière ledit réfractaire. On peut aussi choisir pour la totalité ou une partie seulement du four une solution consistant en l'utilisation d'un ensemble comprenant un réfractaire en contact avec le verre fondu, une tôle métallique refroidie étant placée derrière ledit réfractaire, cette solution étant recommandée dans le cas où l'on privilégie la durée de vie sur la consommation spécifique, et de plus, cette solution permet de supprimer les

risques de coulée hors du four en raison de la grande fluidité des compositions. Le refroidissement peut être assuré par un ruissellement d'eau sur la partie extérieure de la tôle ou par un tube de circulation d'eau continu enroulé et soudé sur ladite tôle.

5 Le procédé selon l'invention fait intervenir la fusion en continu d'une composition comprenant de la silice dans un four comprenant au moins deux cuves et de préférence trois cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues, la première cuve étant généralement portée à une température plus forte que la première. De la silice et
10 du fondant de la silice sont enfournés dans la première cuve. Généralement, l'essentiel de la silice de la fritte, soit au moins 80% et de préférence au moins 90% en poids de la silice de la fritte et de préférence la totalité est enfournée dans la première cuve, laquelle est généralement plus chaude que la ou les autres cuves du four. Généralement, au moins 80% et de préférence au moins 90% en
15 poids et même la totalité du fondant de la silice est enfourné dans la première cuve.

Les brûleurs immergés ont la double fonction de chauffer les matières vitrifiables et d'homogénéiser la composition. Compte tenu du fort brassage qu'ils produisent, le frottement et la projection des matières fondues contre les parois
20 est habituellement à l'origine d'une usure desdites parois, non seulement sous le niveau des matières fondues mais également au-dessus, notamment au niveau de la voute, du fait des projections importantes. Cependant l'invention permet de réduire de façon significative ce phénomène du fait des plus faibles températures nécessaires, notamment lorsque seule la première cuve présente une forte
25 température pour fondre efficacement l'essentiel de la silice, la ou les autres cuves suivantes étant portées à une température plus modérée. Du fait de cette température plus modérée, la matière fondue est plus visqueuse et les projections et mouvements de matière fondue sont moins importants ce qui se traduit par une usure plus faible des parois. De plus, les matières fondues plus visqueuse
30 montrent une plus faible tendance à s'introduire dans les interstices ou défauts des parois, ce qui facilite également la purge du four dans le cas d'un changement de composition à fabriquer (réduction du temps de transition). Généralement, la première cuve est portée à la température la plus forte du four, la ou les autres

cuve présentant soit une température identique soit une température plus faible. Généralement, la ou les cuves après la première, présentent une température inférieure à celle de la première, cette différence étant généralement d'au moins 80°C et pouvant aller par exemple jusqu'à 200°C.

5 Généralement, la première cuve est portée à une température allant de 1000 à 1350°C et plus généralement de 1230 à 1350 °C et le four comprend au moins une autre cuve portée à une température inférieure à 1150°C. Le four comprend donc généralement au moins deux cuves présentant entre elles une différence de température d'au moins 80°C, la première recevant l'essentiel de la
10 silice et étant la plus chaude. Selon l'invention, l'usage d'une seule cuve portée à la plus haute température, suivi d'une autre cuve à une plus basse température, permet de fondre efficacement les matières vitrifiables avec un taux d'infondus final très faible, voire nul. Les grains de silice sont majoritairement fondus dans la première cuve. Les grains n'ayant pas été entièrement fondus dans la première
15 cuve le sont dans au moins une autre cuve qui suit. Globalement, l'invention permet la réduction de l'usage de matériaux de construction onéreux du fait des plus faibles températures nécessaires et/ou des fortes vitesses de production, notamment dans le cas où au moins une cuve fonctionne à une température inférieure à celle de la première cuve, tout en procurant une absence d'infondus et
20 avec une forte productivité.

La première cuve est équipée de moyens d'enfournement de matières vitrifiables. On introduit généralement dans cette première cuve l'essentielle de la silice nécessaire à l'élaboration de la composition finale ainsi que le fondant de la silice. Ce fondant est généralement Na_2CO_3 , lequel se transforme en Na_2O au
25 cours de la vitrification. On peut également introduire dans cette première cuve un fluidifiant tel que B_2O_3 . On peut également alimenter la première cuve en déchets combustibles comme par exemple des matières plastiques, du charbon, des huiles usagées, des déchets de pneu, etc, de façon à réduire les coûts énergétiques. Les matières premières peuvent être broyées ou micronisées et présenter une
30 granulométrie fine. Cependant, grâce à son efficacité pour fusionner les matières vitrifiables (faible taux d'infondus), le four peut également être alimenté en matières premières naturelles de granulométrie relativement grossière. Compte tenu du degré intense de brassage procuré par les brûleurs immergés, il n'est pas

indispensable de mélanger les matières premières avant enfournement dans chaque cuve. On peut utiliser cet avantage pour préchauffer par exemple la silice séparément des autres matières premières, par la fumée de combustion, ce qui procure une diminution du coût énergétique.

5 On peut introduire toutes les matières vitrifiables dans la première cuve. De préférence, on introduit cependant les matières vitrifiables autres que la silice, le fondant de la silice et le fluidifiant, dans au moins une cuve située en aval de la première cuve, et de préférence dans la cuve située directement après la première cuve, c'est-à-dire la deuxième cuve. L'ajout des matières vitrifiables autres que la
10 silice, le fondant de la silice et le fluidifiant dans une cuve en aval de la première cuve permet de réduire le phénomène des envols de ces matières. En effet, la première cuve étant la plus chaude du four, l'introduction de ces matières dans une autre cuve se traduit par une réduction des envols de ces matières en raison de la température plus basse de la cuve d'introduction.

15 De préférence, on ajoute également le fluidifiant dans au moins une cuve située en aval de la première cuve, et de préférence dans la cuve située directement après la première cuve, c'est-à-dire la deuxième cuve. Ceci est plus particulièrement recommandé si la première cuve est plus chaude que la ou les autres cuves. En effet, si l'on ajoute le fluidifiant dans la première cuve, la
20 viscosité du verre, déjà assez faible du fait de la forte température, est encore réduite. Cela a pour conséquence de favoriser les mouvements du verre en fusion et cela aggrave d'autant le problème de l'abrasion des parois de la première cuve. Le fait que le fluidifiant ne soit pas introduit dans la première cuve permet de conserver une plus forte viscosité dans la première cuve. Par ailleurs, comme le
25 fluidifiant est introduit dans au moins une autre cuve à plus basse température que la première cuve, il est introduit en un endroit où la viscosité du verre est plus élevée du fait de la plus faible température et la diminution de viscosité que son ajout procure peut de ce fait être plus facilement toléré.

L'invention concerne également un procédé de préparation en continu de
30 compositions comprenant de la silice par fusion dans un four comprenant au moins deux cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues, de la silice et du fondant de la silice étant enfournés dans la première cuve, au moins 90 % de la silice et au moins

90% du fondant de la silice étant enfournés dans la première cuve, le four étant alimenté en un fluidifiant dont au moins 90% est introduit dans la seconde cuve du four.

5 Les matières vitrifiables autres que la silice, le fondant de la silice et le fluidifiant sont généralement au moins un oxyde d'un métal comme le Chrome, le Cobalt, le Cuivre, le Nickel, le Selenium, le zirconium, le titane, le manganèse, le praséodyme, le fer, le zinc. Ces oxydes jouent généralement le rôle de colorant où d'opacifiant.

10 La composition finale comprend généralement 10 à 70 % en poids de SiO_2 , par exemple 40 à 70% en poids de SiO_2 .

La composition finale comprend généralement 0,3 à 30 % en poids de Na_2O , par exemple 20 à 30% en poids de Na_2O .

15 La composition finale comprend généralement 5 à 30 % en poids de B_2O_3 , par exemple 5 à 15% de B_2O_3 ,

La composition finale comprend généralement 0,3 à 35 % en poids (par exemple 3 à 20% en poids) d'au moins un oxyde d'un élément autre que Si, Na et B, lequel est généralement au moins l'un des métaux suivants : le Chrome, le Cobalt, le Cuivre, le Nickel, le Selenium, le zirconium, le titane, le manganèse, le praséodyme, le fer, le zinc.

20 Notamment dans le cas de la fabrication d'une fritte de coloration de verre, la composition finale peut comprendre 40 à 70 % en poids de SiO_2 , 20 à 30 % en poids de Na_2O , 5 à 15 % en poids de B_2O_3 , et 3 à 20 % en poids d'au moins un oxyde d'un métal autre que Si, Na et B, lequel est généralement au moins l'un des

25 métaux suivants : le Chrome, le Cobalt, le Cuivre, le Nickel, le Selenium, le zirconium, le titane, le manganèse, le praséodyme, le fer, le zinc.

La composition finale peut contenir des oxydes d'un même métal sous plusieurs degré d'oxydation différents. C'est notamment le cas des frites contenant un mélange Cr_2O_3 / CrO_3 ou un mélange CuO / Cu_2O . Le réglage du

30 rapport massique des oxydes aux degrés d'oxydation différents au sein de la même composition permet d'influencer la coloration de la fritte finale. L'invention permet un tel réglage en jouant sur le caractère plus au moins oxydant de la flamme des brûleurs immergés, et plus particulièrement des brûleurs immergés de la dernière cuve du four selon l'invention. On influence le caractère plus ou moins

oxydant d'une flamme par l'ajustement de la proportion de l'oxydant de la flamme (air ou oxygène) par rapport à celle du combustible.

Le four selon l'invention comprend au moins deux cuves et comprend de préférence trois cuves. Lorsque le four comprend deux cuves, notamment lorsqu'il fabrique une fritte de verre, la première cuve peut être portée à une température allant de 1230 à 1350 °C et la seconde cuve à une température allant de 900 à 1150°C. Le cas échéant, le réglage du degré d'oxydation de certains oxydes (comme ceux de Cu ou Cr) est réalisé dans la seconde cuve. Lorsque le four comprend trois cuves, notamment lorsqu'il fabrique une fritte de verre, la première cuve peut être portée à une température allant de 1230 à 1350 °C, la seconde être portée à une température allant de 1000°C à 1150°C et la troisième à une température allant de 900°C à 1000°C. Le cas échéant, le réglage du degré d'oxydation de certains oxydes (comme ceux de Cu ou Cr) est réalisé dans cette troisième cuve. Dans le cas d'un four à trois cuves, aucune matière n'est généralement enfournée dans la troisième cuve.

Ainsi, généralement, le four selon l'invention comprend au moins deux cuves en série, voire trois cuves en série, deux des cuves comprenant chacune des moyens d'enfournement séparés, la première au moins pour l'enfournement de la silice et du fondant de la silice, la seconde pour l'enfournement d'autres matières comme le fluidifiant et/ou au moins un oxyde d'un métal.

Selon une variante de l'invention, le four comprend au moins trois cuves en série, la seconde étant portée à une température allant de 1000°C à 1150°C et la troisième à une température allant de 900°C à 1000°C, au moins un oxyde d'un métal étant introduit dans la seconde cuve du four, l'oxyde présentant plusieurs degrés d'oxydation, et le(s) brûleur(s) immergé(s) de la troisième cuve ayant une flamme suffisamment oxydante pour que le degré d'oxydation de l'oxyde augmente en passant de la seconde à la troisième cuve.

Les différentes cuves du four peuvent par exemple chacune avoir un volume utile (c'est-à-dire égal au volume de verre contenu) allant de 100 à 500 litres. Notamment, dans le cas d'un four à trois cuves, la première cuve peut avoir un volume utile allant de 250 à 350 l, la seconde un volume utile allant de 150 à 250 l et la troisième un volume utile allant de 100 à 200 litres. Au-dessus du volume utile occupé par le verre, il est recommandé de prévoir un volume libre

important pour chaque cuve, par exemple allant de 0,3 à 1 fois le volume utile de ladite cuve.

Le verre s'écoule de la première cuve vers la dernière par gravité. Les différentes cuves en série communiquent par le biais de gorges où de déversoirs.

5 Les cuves peuvent avoir toute forme adaptée, être à section carrée, rectangulaire, polygonale où même circulaire. La forme cylindrique (section circulaire, l'axe du cylindre étant vertical) est préférée car elle présente l'avantage que le verre est plus efficacement homogénéisé (moins de volumes morts peu brassés). Cette forme cylindrique présente de plus l'avantage de pouvoir utiliser
10 des réfractaires non façonnés pour la constitution du garnissage des parois, comme l'utilisation d'un béton réfractaire à liant hydraulique.

Les cuves peuvent être refroidies par ruissellement d'eau sur leur surface externe ou par un tube de circulation d'eau continu enroulé et soudé sur ladite tôle.

15 En sortie du four selon l'invention, la masse fondue peut être amenée vers un canal chauffé classiquement par radiation pour améliorer l'affinage ou un bassin d'affinage. Dans un tel bassin, le verre est étalé sur une faible profondeur, par exemple allant de 3 mm à 1 cm et chauffé de façon à être efficacement dégazé. Cette étape d'affinage est généralement réalisée entre 1050 et 1200°C.
20 Le verre est ensuite amené à une station de formage tel qu'un laminage (cas de la réalisation de fritte). Un laminage, connu en lui-même, est habituellement réalisé entre 800 et 950°C et conduit à la formation des carrés de fritte.

Ainsi, l'invention concerne également un dispositif de préparation de compositions de verre comprenant un four selon l'invention suivi d'un canal ou
25 bassin d'affinage.

Les matières enfournées peuvent l'être à l'aide de vis sans fin.

L'invention permet notamment la réalisation des compositions de frites de coloration suivantes :

1. Fritte dite « au Chrome » utilisée pour donner une coloration vert-jaune :

30 25% Na_2O ,
10% B_2O_3 ,
2,9% d'oxyde de chrome (mélange Cr_2O_3 / CrO_3),
62,1% SiO_2 ;

2. Fritte dite « au Cobalt » utilisée pour donner une coloration bleu :

25% Na₂O,
10% B₂O₃,
5% CoO
60% SiO₂ ;

5 3. Fritte dite « au cuivre » (mélange CuO / Cu₂O) utilisée pour donner une coloration bleu :

25% Na₂O,
10% B₂O₃,
14,7% d'oxyde de cuivre (mélange CuO / Cu₂O),
10 0,3% CoO,
50% SiO₂ ;

Les frites habituellement dites « au Nickel » ou au « Selenium » peuvent également être réalisées dans le cadre de l'invention.

L'invention permet également la réalisation des frites de carrelage, par
15 exemple celle de composition suivante :

1% Na₂O,
9% B₂O₃,
8% Al₂O₃,
6% CaO,
20 3% MgO,
6% K₂O,
8% ZrO₂,
9% ZnO,
50% SiO₂.

25 L'invention permet également la réalisation d'une fritte de verre au zinc comme par exemple la suivante :

| | |
|--|-----------|
| ZnO | 18 – 30 % |
| SiO ₂ | 16 – 50 % |
| B ₂ O ₃ | 10 – 25 % |
| Al ₂ O ₃ | 1 – 4 % |
| F | 0 – 5 % |
| Oxydes alcalins | 6 – 15 % |
| (le plus souvent Na ₂ O et/ou K ₂ O) | |
| TiO ₂ | 0 – 8 % , |

30

cette dernière composition pouvant entrer dans la composition d'un émail noir pour vitrage automobile comme décrit dans EP 1067100. Cette fritte au zinc peut ainsi être ajoutée à un verre riche en oxyde de manganèse pour produire un émail contenant du zinc et du manganèse. Un tel émail trouve une utilité notamment en surface du pourtour de vitrages pour automobile. L'invention permet cependant également la réalisation direct de l'émail dans le four selon l'invention.

L'invention permet également la réalisation d'une fritte de verre comme par exemple la suivante :

| | | |
|----|-------------------------|---------|
| | Bi_2O_3 | 50-70 % |
| 10 | SiO_2 | 15-30 % |
| | B_2O_3 | 1-13 % |
| | Na_2O | 0,5-7 % |
| | Al_2O_3 | 0,5-7 % |

cette dernière composition pouvant entrer dans la composition d'un émail noir pour vitrage automobile comme décrit dans EP 0883579. Cette fritte peut ainsi être ajoutée à un dérivé du manganèse (du type oxyde ou carbonate) pour produire un émail au manganèse. Un tel émail trouve une utilité notamment en surface du pourtour de vitrages pour automobile. L'invention permet cependant également la réalisation direct de l'émail au manganèse par le four selon l'invention.

L'invention permet la réalisation direct d'un émail, par exemple celui présentant la composition suivante : 7,7 % B_2O_3 , 45,5 % Bi_2O_3 , 12,2 % SiO_2 , 1,8 % Na_2O , 2,8 % Al_2O_3 et 30 % MnO_2 .

La figure 1 représente un four à trois cuves (1,2,3) selon l'invention. Ces cuves sont équipées de brûleurs immergés 4 dont les gaz rendent la masse de verre mousseuse. Le niveau du verre est représenté par 5. La silice et le fondant de la silice sont enfournés dans la première cuve en 6. Le fluidifiant et les oxydes de coloration sont enfournés dans la seconde cuve en 7. Le verre passe de la première cuve vers la deuxième cuve par la gorge 8 et de la deuxième cuve vers la troisième par le déversoir 9. La seconde cuve est équipée d'une cheminée 10 pour l'évacuation des fumées. Le verre quitte la troisième cuve pour subir une étape d'affinage dans le bassin 13. Ce bassin est chauffé indirectement à partir des brûleurs 14 au travers d'une pierre réfractaire 15. Un tel montage contribue également à la réduction des envols. Les fumées des brûleurs 14 s'échappent par

l'ouverture 12. La composition de fritte final est ensuite évacuée en 16 pour aller à la station de laminage non représentée.

5 Selon cette configuration de four, et dans le cadre de la réalisation d'une fritte de verre au chrome, la première cuve peut être portée à 1250°C, la seconde à 1100°C et la troisième à 1000°C. La troisième sert surtout au réglage du degré d'oxydation de l'oxyde de chrome que l'on influence par le caractère plus ou moins oxydant de la flamme de la troisième cuve.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation en continu de compositions comprenant de la silice par fusion dans un four comprenant au moins deux cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues, de la silice et du fondant de la silice étant enfournés dans la première cuve.
5
2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que au moins 90 % de la silice et au moins 90% du fondant de la silice sont enfournés dans la première cuve.
- 10 3. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le four est alimenté en un fluidifiant dont au moins 90% est introduit dans la seconde cuve du four.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la première cuve est chauffée à une plus forte température que la
15 ou les autres cuves du four.
5. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la différence de température entre la première cuve et la ou les autres cuves est d'au moins 80°C.
6. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la
20 première cuve est portée à une température allant de 1230 à 1350 °C et en ce que la ou les autres cuves sont portées à une température d'au plus 1150°C.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition finale comprend 10 à 70 % en poids de SiO_2 , 0,3 à 30 % en poids de Na_2O , 5 à 30 % en poids de B_2O_3 , et 0,3 à 35 % en
25 poids d'au moins un oxyde d'un métal autre que Si, Na et B.
8. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la composition finale est une fritte comprenant 40 à 70 % en poids de SiO_2 , 20 à 30 % en poids de Na_2O , 5 à 15 % en poids de B_2O_3 , et 3 à 20 % en
30 poids d'au moins un oxyde d'un métal autre que Si, Na et B.
9. Procédé selon l'une des deux revendications précédentes caractérisé en ce que le métal est choisi parmi le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel, le selenium, le zirconium, le titane, le manganèse, le praséodyme, le fer, le zinc.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que au moins un oxyde d'un métal est introduit dans la seconde cuve du four.
- 5 11. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le four comprend au moins trois cuves en série, la seconde étant portée à une température allant de 1000°C à 1150°C et la troisième à une température allant de 900°C à 1000°C.
- 10 12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'oxyde présente plusieurs degrés d'oxydation, et en ce que le(s) brûleur(s) immergé(s) de la troisième cuve a une flamme suffisamment oxydante pour que le degré d'oxydation de l'oxyde augmente en passant de la seconde à la troisième cuve.
- 15 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition est une fritte de coloration ou une fritte de carrelage ou un émail.
14. Fritte de carrelage obtenue par le procédé de l'une des revendications précédentes.
- 20 15. Four pour la fusion en continu d'une composition comprenant de la silice, ledit four comprenant au moins deux cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues.
16. Four selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend au moins trois cuves en série.
- 25 17. Four selon l'une des revendications de four précédentes caractérisé en ce que deux des cuves comprennent chacune des moyens d'enfournement séparés.
18. Dispositif de préparation de compositions de verre comprenant un four de l'une des revendications de four précédentes, suivi d'un canal ou bassin d'affinage.

1/1

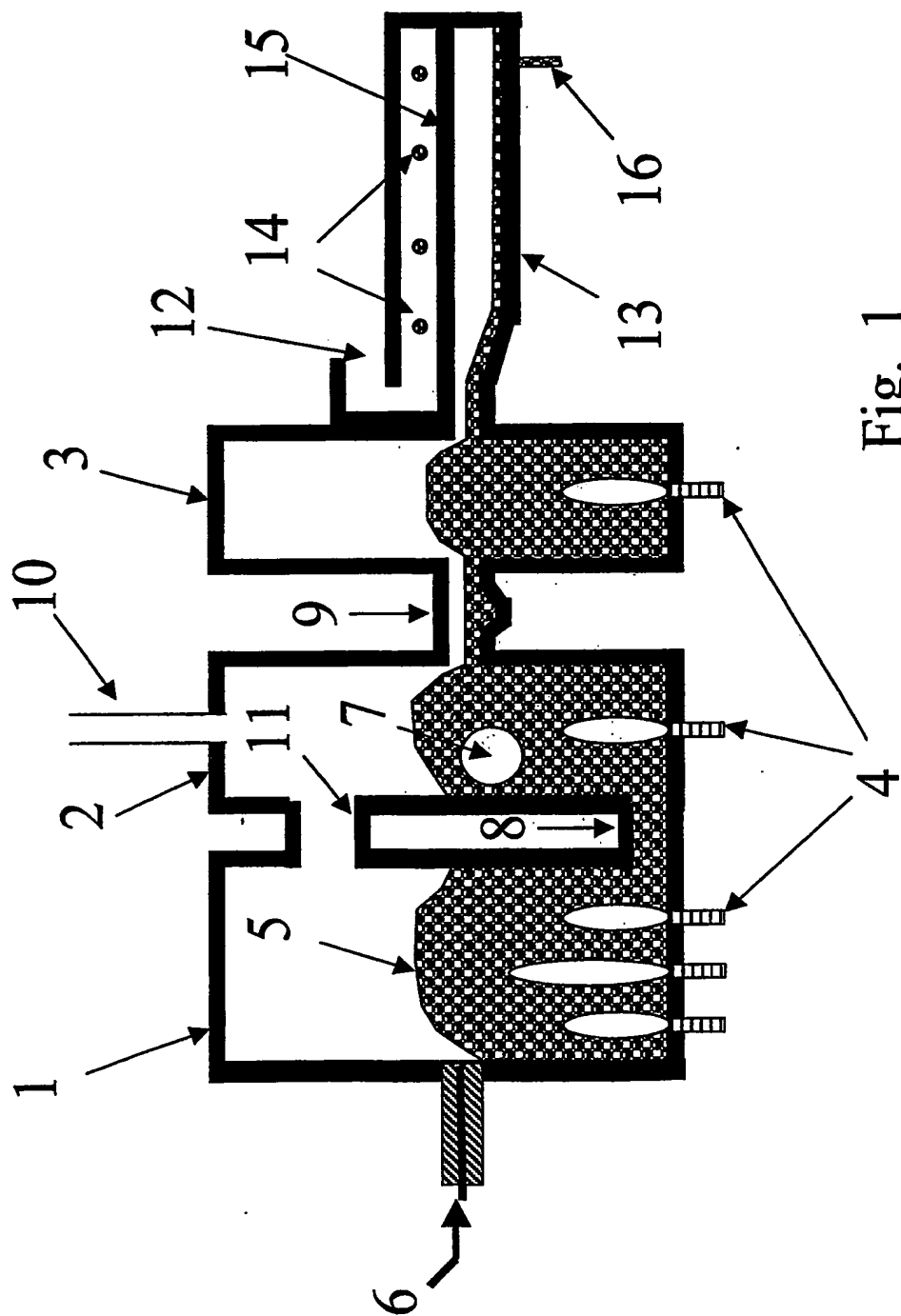


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR/02414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03B5/235

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 4 877 449 A (KHINKIS M J) 31 October 1989 (1989-10-31) claims 1,36; figures 2-4 | 1,2,10, 15-18 7 |
| Y | EP 0 738 692 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 23 October 1996 (1996-10-23) examples 1-3 | 7 |
| X | US 3 170 781 A (KEEFER G E) 23 February 1965 (1965-02-23) the whole document | 1,2,15, 18 |
| X | EP 1 067 099 A (FERRO CORP) 10 January 2001 (2001-01-10) paragraphs '0001!', '0013! | 14 |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2003

Date of mailing of the international search report

14/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Creux, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat
PCT/F
plication No
/02414

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 041 (C-211), 22 February 1984 (1984-02-22) & JP 58 199728 A (KOGYO GIJUTSUIN; OTHERS: OJ), 21 November 1983 (1983-11-21) abstract ---- | 1, 15 |
| A | GB 1 028 481 A (SELAS CORP) 4 May 1966 (1966-05-04) figures 1, 4-6 ---- | 1, 15 |
| A | US 5 630 369 A (EDLINGER A) 20 May 1997 (1997-05-20) figure 1 ----- | 1, 15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/HK/02414

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|-----------------------------|--------------------------|
| US 4877449 | A | 31-10-1989 | NONE |
| EP 0738692 | A | 23-10-1996 | DE 4418726 A1 30-11-1995 |
| | | AT 156787 T 15-08-1997 | |
| | | AT 156104 T 15-08-1997 | |
| | | AT 156105 T 15-08-1997 | |
| | | AU 692879 B2 18-06-1998 | |
| | | AU 2670895 A 21-12-1995 | |
| | | BR 9506245 A 12-08-1997 | |
| | | CA 2167076 A1 07-12-1995 | |
| | | CN 1128983 A , B 14-08-1996 | |
| | | CZ 9600401 A3 11-06-1997 | |
| | | DE 4447576 A1 09-05-1996 | |
| | | DE 4447577 A1 09-05-1996 | |
| | | DE 9422034 U1 02-10-1997 | |
| | | DE 69500492 D1 04-09-1997 | |
| | | DE 69500492 T2 12-03-1998 | |
| | | DE 69500494 D1 04-09-1997 | |
| | | DE 69500494 T2 12-03-1998 | |
| | | DE 69500555 D1 18-09-1997 | |
| | | DE 69500555 T2 19-03-1998 | |
| | | DK 711258 T3 09-03-1998 | |
| | | DK 738692 T3 02-03-1998 | |
| | | DK 738693 T3 02-03-1998 | |
| | | WO 9532927 A1 07-12-1995 | |
| | | EP 0711258 A1 15-05-1996 | |
| | | EP 0738692 A2 23-10-1996 | |
| | | EP 0738693 A2 23-10-1996 | |
| | | ES 2107920 T3 01-12-1997 | |
| | | ES 2107924 T3 01-12-1997 | |
| | | ES 2107925 T3 01-12-1997 | |
| | | FI 960379 A 26-01-1996 | |
| | | GR 3025166 T3 27-02-1998 | |
| | | GR 3025172 T3 27-02-1998 | |
| | | GR 3025173 T3 27-02-1998 | |
| | | HR 950312 A1 31-08-1997 | |
| | | HU 74723 A2 28-02-1997 | |
| | | JP 9500086 T 07-01-1997 | |
| | | NO 960338 A 26-01-1996 | |
| | | NZ 287860 A 27-05-1998 | |
| | | PL 312698 A1 13-05-1996 | |
| | | SI 738693 T1 28-02-1998 | |
| | | SI 738692 T1 28-02-1998 | |
| | | SI 711258 T1 28-02-1998 | |
| | | SK 11896 A3 08-05-1996 | |
| | | ZA 9504218 A 22-01-1996 | |
| US 3170781 | A | 23-02-1965 | NONE |
| EP 1067099 | A | 10-01-2001 | EP 1067099 A1 10-01-2001 |
| | | DE 69900552 D1 17-01-2002 | |
| | | DE 69900552 T2 29-05-2002 | |
| | | ES 2171316 T3 01-09-2002 | |
| | | US 6348425 B1 19-02-2002 | |
| JP 58199728 | A | 21-11-1983 | JP 1303674 C 28-02-1986 |
| | | JP 60031772 B 24-07-1985 | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FI/02414

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| GB 1028481 | A | 04-05-1966 | BE 647182 A | 27-10-1964 |
| | | | DE 1233983 B | 09-02-1967 |
| | | | FR 1402945 A | 18-06-1965 |
| | | | GB 1028482 A | 04-05-1966 |
| | | | US 3260587 A | 12-07-1966 |
| | | | US 3248205 A | 26-04-1966 |
| <hr/> | | | | |
| US 5630369 | A | 20-05-1997 | AT 401301 B | 26-08-1996 |
| | | | AT 129793 A | 15-12-1995 |
| | | | WO 9501312 A1 | 12-01-1995 |
| | | | AT 166329 T | 15-06-1998 |
| | | | CA 2143614 A1 | 12-01-1995 |
| | | | DE 59406020 D1 | 25-06-1998 |
| | | | DK 659170 T3 | 08-03-1999 |
| | | | EP 0659170 A1 | 28-06-1995 |
| | | | ES 2118421 T3 | 16-09-1998 |
| | | | GR 3027615 T3 | 30-11-1998 |
| <hr/> | | | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deman ationale No
PCT/FR 02414

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03B5/235

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | US 4 877 449 A (KHINKIS M J) 31 octobre 1989 (1989-10-31) | 1, 2, 10, 15-18 |
| Y | revendications 1, 36; figures 2-4 | 7 |
| Y | EP 0 738 692 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 23 octobre 1996 (1996-10-23) exemples 1-3 | 7 |
| X | US 3 170 781 A (KEEFER G E) 23 février 1965 (1965-02-23) le document en entier | 1, 2, 15, 18 |
| X | EP 1 067 099 A (FERRO CORP) 10 janvier 2001 (2001-01-10) alinéas '0001!', '0013! | 14 |
| | --- -/-- | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 décembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/01/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Creux, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR/83/02414

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 041 (C-211), 22 février 1984 (1984-02-22) & JP 58 199728 A (KOGYO GIJUTSUIN; OTHERS: 0J), 21 novembre 1983 (1983-11-21) abrégé | 1, 15 |
| A | GB 1 028 481 A (SELAS CORP) 4 mai 1966 (1966-05-04) figures 1, 4-6 | 1, 15 |
| A | US 5 630 369 A (EDLINGER A) 20 mai 1997 (1997-05-20) figure 1 | 1, 15 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/F/02414

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|--|
| US 4877449 | A | 31-10-1989 | AUCUN |
| EP 0738692 | A | 23-10-1996 | DE 4418726 A1 30-11-1995 AT 156787 T 15-08-1997 AT 156104 T 15-08-1997 AT 156105 T 15-08-1997 AU 692879 B2 18-06-1998 AU 2670895 A 21-12-1995 BR 9506245 A 12-08-1997 CA 2167076 A1 07-12-1995 CN 1128983 A , B 14-08-1996 CZ 9600401 A3 11-06-1997 DE 4447576 A1 09-05-1996 DE 4447577 A1 09-05-1996 DE 9422034 U1 02-10-1997 DE 69500492 D1 04-09-1997 DE 69500492 T2 12-03-1998 DE 69500494 D1 04-09-1997 DE 69500494 T2 12-03-1998 DE 69500555 D1 18-09-1997 DE 69500555 T2 19-03-1998 DK 711258 T3 09-03-1998 DK 738692 T3 02-03-1998 DK 738693 T3 02-03-1998 WO 9532927 A1 07-12-1995 EP 0711258 A1 15-05-1996 EP 0738692 A2 23-10-1996 EP 0738693 A2 23-10-1996 ES 2107920 T3 01-12-1997 ES 2107924 T3 01-12-1997 ES 2107925 T3 01-12-1997 FI 960379 A 26-01-1996 GR 3025166 T3 27-02-1998 GR 3025172 T3 27-02-1998 GR 3025173 T3 27-02-1998 HR 950312 A1 31-08-1997 HU 74723 A2 28-02-1997 JP 9500086 T 07-01-1997 NO 960338 A 26-01-1996 NZ 287860 A 27-05-1998 PL 312698 A1 13-05-1996 SI 738693 T1 28-02-1998 SI 738692 T1 28-02-1998 SI 711258 T1 28-02-1998 SK 11896 A3 08-05-1996 ZA 9504218 A 22-01-1996 |
| US 3170781 | A | 23-02-1965 | AUCUN |
| EP 1067099 | A | 10-01-2001 | EP 1067099 A1 10-01-2001 DE 69900552 D1 17-01-2002 DE 69900552 T2 29-05-2002 ES 2171316 T3 01-09-2002 US 6348425 B1 19-02-2002 |
| JP 58199728 | A | 21-11-1983 | JP 1303674 C 28-02-1986 JP 60031772 B 24-07-1985 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02414

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| GB 1028481 A | 04-05-1966 | BE 647182 A | 27-10-1964 |
| | | DE 1233983 B | 09-02-1967 |
| | | FR 1402945 A | 18-06-1965 |
| | | GB 1028482 A | 04-05-1966 |
| | | US 3260587 A | 12-07-1966 |
| | | US 3248205 A | 26-04-1966 |
| US 5630369 A | 20-05-1997 | AT 401301 B | 26-08-1996 |
| | | AT 129793 A | 15-12-1995 |
| | | WO 9501312 A1 | 12-01-1995 |
| | | AT 166329 T | 15-06-1998 |
| | | CA 2143614 A1 | 12-01-1995 |
| | | DE 59406020 D1 | 25-06-1998 |
| | | DK 659170 T3 | 08-03-1999 |
| | | EP 0659170 A1 | 28-06-1995 |
| | | ES 2118421 T3 | 16-09-1998 |
| | | GR 3027615 T3 | 30-11-1998 |